



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202209051 中图分类号 X824 文献标识码 A

简文浩, 马兴冠. 红升水库藻源性臭味问题解析[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 3975-3983. [JIAN Wenhao, MA Xingguan. Analysis of algae-derived odor problem in Hongsheng Reservoir[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(12): 3975-3983.]

红升水库藻源性臭味问题解析

简文浩¹, 马兴冠^{1,2,✉}

1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 沈阳 110168; 2. 辽河流域水污染防治研究院, 沈阳 110168

摘要 2021 年红升水库出现了一次严重的饮用水臭味问题, 结合同期的水样采集和分析, 对臭味特征、臭味物质和藻类等主要参数进行了系统调查。采用臭味层次分析法 (FPA) 对臭味类型和强度进行了评估, 并参考主成分 (PCA) 和相关性分析结果对藻类和臭味物质进行关联。在藻类物种中, 绿藻和硅藻最为丰富, 占比分别为 43.6% 和 29.1%。其中, 星杆藻属密度最大 (5.58×10^5 细胞 $\cdot \text{mL}^{-1}$)。检测到土臭素 (GSM)、2-甲基异茨醇 (2-MIB)、庚醛、壬醛、癸醛、2,4-庚二烯醛、2,6-壬二烯醛、2,4-癸二烯醛等 8 种臭味物质。根据 FPA 分析, 红升水库饮用水臭味为强烈的鱼腥味伴随轻微的土臭味、霉味, 2 种臭味强度最高值均出现在水库西南侧的荷花池附近。PCA 分析结果表明, 饱和醛 (庚醛、壬醛和癸醛) 是产生鱼腥味的主要臭味物质, 但不饱和醛的影响仍不可忽略。庚醛和 2,4-癸二烯醛可能与硅藻中星杆藻属和小环藻属的生长代谢有关, 而壬醛、2,4-庚二烯醛和 2,6-壬二烯醛则可能是绿藻中衣藻属和实球藻属的代谢产物。研究结果表明, 蓝藻的暴发是红升水库出现土臭味、霉味的主要原因, 而更为严重的鱼腥味问题则是由水中的螺旋藻属、类颤藻属、星杆藻属、小环藻属、衣藻属和实球藻属的大量繁殖引起的。

关键词 饮用水; 鱼腥味; 饱和醛; 气味特征分析; 主成分分析

饮用水的臭味异常是导致消费者质疑用水安全的主要原因之一。这类问题在许多国家都非常普遍, 并且引起了广泛的环境和生态关注^[1-8]。水库水源作为最为重要的饮用水供水来源, 臭味异常背后的污染问题严重威胁城镇的供水安全。饮用水臭味问题的根源通常与水源中的藻类有关^[9-10]。例如, 一些蓝藻和放线菌的代谢产物会引起土臭味、霉味, 如 2-甲基异茨醇和土臭素普遍存在于各大供水系统中^[11-17]。除土臭味、霉味外, 近年来国内外也爆发了数十起水源地鱼腥味事件^[18-21]。有研究表明, 鱼腥味通常与硅藻、绿藻、隐藻和甲藻的生长代谢有关^[22-23]。藻类细胞除可以分泌饱和醛类化合物 (如正己醛、庚醛、壬醛) 外, 还通常含有大量的不饱和脂肪酸。不饱和脂肪酸在环境中可以转化为富含臭味的不饱和醛衍生物 (如 2,4-庚二烯醛、2,4-癸二烯醛、2,4,7-癸三烯醛和 2,6-壬二烯醛)^[24-27]。近年来报道的饮用水臭味问题中大约 41% 为土臭味、霉味, 36% 为沼泽味、化粪池味^[28], 鱼腥味类型的藻源性臭味问题罕有出现。因此, 与土臭味、霉味相比, 引起鱼腥味的藻类和臭味物质尚未明确, 相关信息和研究仍非常有限^[29]。红升水库曾在 2016 年短暂出现了水源地臭味 (以鱼腥味为主) 问题, 至今来源不清, 无法采取有效措施预防和解决该类臭味问题。为探索引起鱼腥味的藻类与臭味物质, 研究团队进行了为期 8 个月的环境调查, 以跟踪 2021 年 3—10 月期间水源水臭味特征、强度和藻类数量的变化。本研究采用臭味层次分析法描述

收稿日期: 2022-09-08; 录用日期: 2022-11-14

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2018ZX07601001)

第一作者: 简文浩 (1996—), 男, 硕士研究生, jianwenhao@163.com; ✉通信作者: 马兴冠 (1972—), 男, 博士, 教授, 1196121008@qq.com

水样中10种潜在藻类代谢物(正己醛、庚醛、壬醛、癸醛、2-辛烯醛、2,6-壬二烯醛、2,4-庚二烯醛、2,4-癸二烯醛、苯甲醛和 β -环柠檬醛)的嗅味特征和强度。本研究将为更好地为解释藻源性鱼腥味问题提供数据参考。

1 材料和方法

1.1 研究地点及取样

本研究于2021年3—10月进行。红升水库为蓄水型水库,库容 $3\,100\times 10^4\text{ m}^3$,日供水量约 $1.95\times 10^4\text{ t}$,供应人口约 8×10^4 ,水源由富尔江引水工程和旧门电站跨流域调水汇入。研究人员于调查期间每月开展1次覆盖10个地点的全面采样。单次每处使用500 mL的棕色玻璃瓶采集相同的样品3份,分别用于感官评估、藻类分析和气味定量,共计30份,且采样位置均在水面以下5 m处。在1号瓶中加入5 mL Lugol's溶液用于固定藻类(藻类分析),在2号瓶中加入10 mL HgCl_2 用于检测气味(气味定量)。所有样品均储存在冷藏保温箱中,于2 h内送往实验室。红升水库基本水质参数见表1。

表1 红升水库基本水质参数
Table 1 Basic water quality parameters of Hong Sheng Reservoir

水质指标	TN/(mg·L ⁻¹)	TP/(mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	pH	OD/(mg·L ⁻¹)
红升水库	1.53	0.09	0.54	22.52	2.93	7.2	8.99
Ⅳ类标准参考值	1.50	0.30	1.50	30.00	6.00	6.9	3.00
SD(标准偏差)	0.02	0.15	0.68	5.29	2.17	0.2	4.24

1.2 化学药品和材料

12种嗅味标准参考物质相关信息见表2(纯度>95%)。其中包括2种萜类化合物(2-甲基异茨醇、土臭味素)和10种醛(正己醛、庚醛、壬醛、癸醛、苯甲醛、2-辛烯醛、 β -环柠檬醛、2,4-庚二烯醛、2,6-壬二烯醛和2,4-癸二烯醛),均从Sigma Aldrich公司(美国)采购。嗅味定量分析所需分析级NaCl、KI、 HgCl_2 和 Na_2SO_4 购自国药集团化学试剂有限公司。超纯水(18.2M Ω cm)由Milli-Q净化系统生产。

表2 嗅味物质基本信息
Table 2 Basic information on odorant substances

化合物	嗅味物质	嗅味类型	嗅阈值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
萜类化合物	土臭味素	土臭味/霉味	0.003	0.830
	2-甲基异茨醇		0.001	0.470
醛类化合物	正己醛	鱼腥味(油腻)	4.500	1.420
	庚醛	鱼腥味(油腻)	3.000	6.290
	壬醛	青草味(少量)鱼腥味(过量)	1.000	0.430
	癸醛	鱼腥味	3.000	13.750
	2-辛烯醛	橘子气味(少量)鱼腥味(过量)	0.021	8.330
	2,4-庚二烯醛	鱼腥味(油腻)	5.000	70.550
	2,4-癸二烯醛	鱼腥味	0.029	9.210
	2,6-壬二烯醛	青草/黄瓜气味	0.080	60.610
	苯甲醛	杏仁味	4.500	10.870
	β -环柠檬醛	干草/烟草气味	500.000	3.350

1.3 臭味特征评估

FPA(flavor profile analysis) 用于描述臭味特征^[30]，使用 1~12 的 7 个点标度来描述样本的臭味强度 (1 为臭味阈值，2~4 为弱臭味强度，6~8 为中等臭味强度，10~12 为强烈臭味强度)。在评估过程中，每项测试都由至少 4 名合格的专家组成员进行。使用不同质量浓度的臭味标准样提醒测试人员注意臭味组，并对每批样品进行评级^[31-34]。待评价样品在水浴中保持在 45 ℃，其中设置 1 个空白组，由标记为无气味的试剂水组成。在收到水样后立即进行评估，保证评估的时效性和准确性^[35]。每位测试人员分别对臭味类型和强度进行评估，取平均值作为最终评估结果^[36]。

1.4 主要臭味物质分析

使用顶空固相微萃取结合气相色谱/质谱 (Gas chromatograohy-mass spectrometry) 法对包括土味素 (Geosmin)、2-甲基异莰醇 (2-Methylisoborneol)、正己醛、庚醛、壬醛、癸醛、苯甲醛、2-辛烯醛、β-环柠檬醛、2,4-庚二烯醛、2,6-壬二烯醛和 2,4-癸二烯醛在内的潜在臭味物质进行定量分析^[37-38]。将固相微萃取纤维插入装有水样的小瓶顶部空间中 (65 ℃，30 min)，并持续搅拌水样后，将纤维收回并直接插入 GC-MS 的进样器中，对臭味物质进行热脱附 (250 ℃，2 min)。GC 温度程序：最初 (40 ℃，2 min)，然后以 (8 ℃·min⁻¹) 编程至 (240 ℃·min⁻¹) 后保持 2 min。系统在选择性离子监测模式下进行定量操作^[39-41]。12 种标准品的校准曲线线性良好，回归系数高 ($R^2>0.99$)。

1.5 藻类计数

使用显微镜 (BX 51 Olympus，日本) 在 20 倍物镜下，用 1 mm 浮游植物计数箱 (1801-G20，美国 Wildco 公司) 进行藻类分类和细胞计数。高细胞密度的样品直接进行显微计数。细胞密度较低的样品，在 100 mL 水样中加入 Lugol's 溶液，自然沉淀 24 h 后倾倒上清液，收集底部的浓缩藻液 10 mL，重复操作 10 次，完成预浓缩。收集 3 份 1 mL 浓缩样品进行计数^[42-44]。根据形态学观察，将藻类分为属或种。

1.6 数据处理方法

主成分分析法 (principal component analysis) 用于分析主要臭味物质及对应贡献值。相关性分析帮助发现在臭味问题出现期间检测到的臭味物质与藻类之间的关联程度^[45]。PCA 将各种臭味物质和藻类转化为新的变量和主成分，并通过线性回归分析保证变量和主成分是正交和非相关的^[46-48]。PCA 和所有数据的统计处理均使用 SPSS 26.0 软件进行。

2 结果与讨论

2.1 臭味特征

2021 年 3—10 月，红升水库的臭味问题持续了约 8 个月，水样 FPA 评价情况见表 3。由表 3 可

表 3 臭味特征评估情况
Table 3 Assessment of odor characteristics

采样日期	不同采样点的臭味强度(鱼腥味/土臭味)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2022-03-08	2/2	1/1.5	2/1.5	1/1	2/1	1/1.5	2/2.5	1/1	2/1.5	1.5/0.5
2022-04-12	3.5/4	2/3	2/2	2.5/2	2.5/1.5	2.5/1	3/3.5	2/1.5	2.5/2	2/1
2022-05-05	6/3	5/3.5	4/2	5/3.5	4/2	4/2	5/3.5	4/4	5/4	5/3
2022-06-12	7.5/3.5	5.5/4	4/2.5	5.5/4	4/2.5	4/2.5	7/4	4/3	6/3	6/4
2022-07-20	8/4	6/4	5/3	6.5/3	5/3	5/3	8/3.5	6/3	8/4	6.5/3.5
2022-08-28	8/2.5	6.5/4	5.5/2.5	7.5/2	6.5/3	5.5/3	8/3	6.5/3.5	8.5/3.5	8/3
2022-09-05	8.5/3.5	7.5/3	6/2	8/4	6/2	6/4	8.5/2	6/4	9/4	7/3.5
2022-10-16	8.5/4	7/3.5	6.5/2	8/3.5	6.5/2	6.5/3	8.5/3	6.5/3	9.5/3	8/3

见, 10个采样点的水样臭味类型为鱼腥味混合土臭味、霉味。由于土臭味、霉味强度较弱($FPA < 4$), 且产生土臭味、霉味的原因在以往的研究中可归因于蓝藻和放线菌的代谢产物导致, 因此不对土臭味、霉味问题做更为深入的研究。选取4个重要采样点进行分析, 采样点1位于水库西南处的荷花池附近, 采样点2位于水域流速最低处, 采样点3位于水源汇入处, 采样点4靠近取水构筑物。如图1所示, 重要采样点的水体鱼腥味臭味强度均在研究期间呈现先升高后降低的趋势, 且均在8月前后出现峰值。

2.2 藻类种群

如图2所示, 在采集到的水样中共检测到11种藻类, 包含4种硅藻(星杆藻属(*Asterionella* sp.)、小环藻属(*Cyclotella* sp.)、针杆藻属(*Synedra* sp.)和平板藻属(*Tabellaria* sp.)), 2种绿藻((衣藻属(*Chlamydomonas* sp.)、实球藻属(*Pandorina* sp.)), 2种蓝藻(螺旋藻属(*Sporoides* sp.)、类颤藻属(*Oscillarioides* sp.)), 1种裸藻(裸藻属(*Euglena* sp.)), 1种隐藻(隐藻属(*Cryptomonas* sp.)), 1种甲藻(多甲藻属(*Peridinium* sp.))。其中星杆藻属和小环藻属最为丰富。为避免因局部因素出现较大偏差, 采用10个采样点同期样品的均值描述对应的藻生物量。水库内的藻生物总量于7月20日达到峰值, 为 1.38×10^7 细胞 $\cdot$ mL $^{-1}$ 。有研究^[49-50]表明, 星杆藻属和小环藻属可以在细胞破裂后分泌不饱和醛衍生物, 如2-辛烯醛, 2,4-辛二烯醛等鱼腥味臭味物质, 由于缺乏标准物质, 本研究未对其进行分析。截至2022年5月仍没有相关证据表明平板藻属和针杆藻属与鱼腥味臭味物质关联。因此, 本研究重点关注星杆藻属和小环藻属与鱼腥味臭味物质之间的关系。

2021年5月9日, 取样点4检测到的星杆藻属、小环藻属最高密度分别为 5.58×10^5 细胞 $\cdot$ mL $^{-1}$ 和 5.18×10^5 细胞 $\cdot$ mL $^{-1}$ 。该位置位于水库的取水构筑物附近, 即水厂中可能存在星杆藻属和小环藻属。星杆藻属和小环藻属可以在低温(4~15℃)和低光照条件下生长, 即使是在冬季冰封期, 水库也有可能出现臭味问题^[51]。通过分析4号取样点水样的臭味强度和藻类细胞密度的变化, 发现尽管臭味强度和细胞密度之间存在时间滞后现象, 但均表现出相似的变化趋势。

2.3 主要臭味物质分析

如表2所示, 在水样中检测到12种臭味标准参考物质中的8种, 其中2种萜类化合物(2-MIB、GSM)和6种醛类化合物(庚醛、壬醛、癸醛、2,4-庚二烯醛、2,6-壬二烯醛、2,4-癸二烯醛)。因臭味类型不属于鱼腥味, 排除 β -环柠檬醛和苯甲醛。如图3所示, 2-MIB、GSM臭味类型为土腥味、霉味, 最高质量浓度出现在7—8月, 约为其嗅阈值(Olfactory coefficient)的1.3倍和3.3倍。在

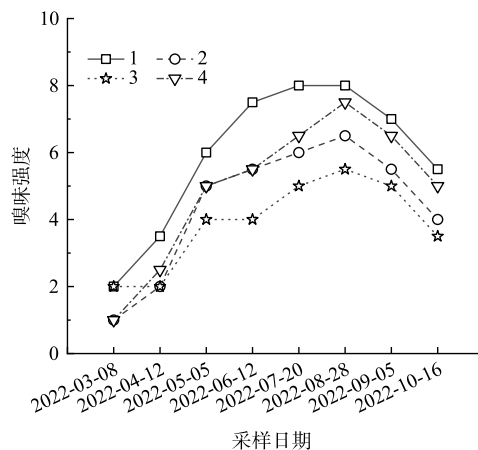


图1 重要采样点的臭味强度(鱼腥味)

Fig. 1 Odor intensity (fishy smell) at important sampling points

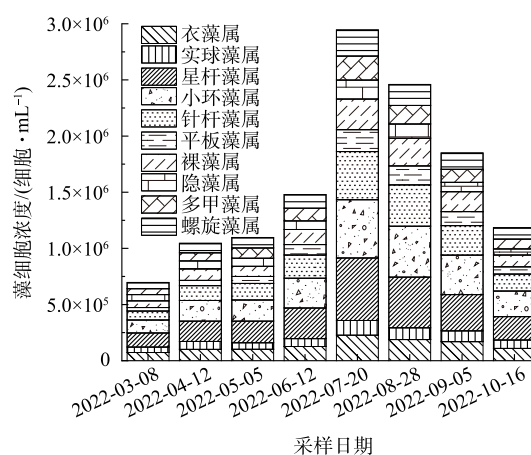


图2 藻类物种生物量变化

Fig. 2 Changes in biomass of algal species

检测到的 6 种醛类化合物中, 庚醛、壬醛、癸醛、2,4-庚二烯醛、2,6-壬二烯醛、2,4-癸二烯醛均具有鱼腥味。其中 2,4-庚二烯醛的质量浓度最高, 为 $23.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 约为 OTC 值 ($4.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 3 倍; 庚醛的最高质量浓度为 $17.24 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 约为 OTC ($3.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 5.7 倍; 壬醛的最高质量浓度为 $0.34 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 略高于 OTC ($0.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); 癸醛的最高质量浓度约为 OTC ($3.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 2.4 倍。虽然 2,6-壬二烯醛的峰值质量浓度为其 OTC ($0.08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 1.5 倍, 但该物质仅具有青草、黄瓜气味。因此除 2,6-壬二烯醛外, 剩下的 5 醛都可能与本研究中的鱼腥味有关。

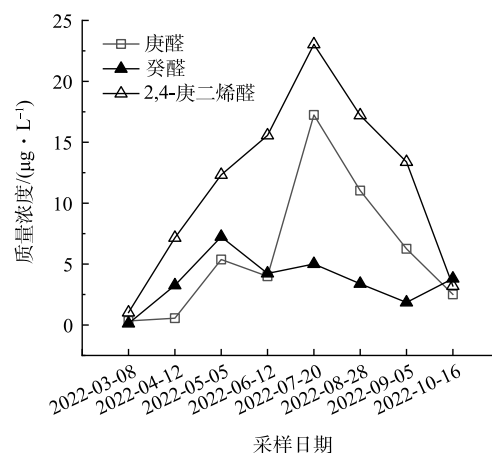
2.4 主成分与相关性分析

由表 4 中主成分分析 (PCA) 结果可见, 庚醛对鱼腥味贡献最大, 占比 61.091%; 壬醛次之, 占比 23.51%; 癸醛占比 10.72%。合计高达 95.32%。

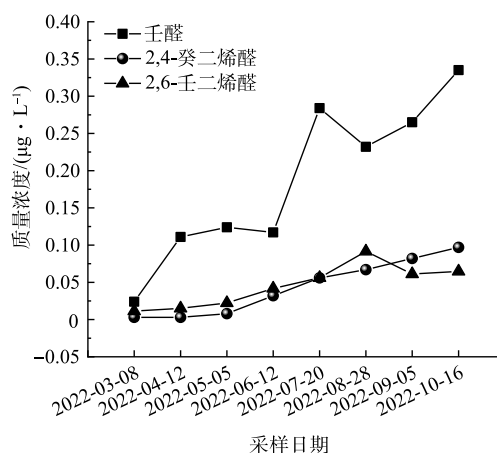
同时, 采用相关性分析揭示藻类物种与 6 种潜在藻类代谢物之间的关系^[52-54]。由图 4 可知, 小环藻属、星杆藻属与庚醛和 2,4-癸二烯醛的关系密切, 壬醛、2,6-壬二烯醛和 2,4-庚二烯醛与衣藻属和实球藻属密切相关。其中壬醛、2,4-庚二烯醛、庚醛和 2,4-癸二烯醛均是具有鱼腥味的臭味物质。癸醛的最高质量浓度可达其 OTC 的 2.4 倍, 对鱼腥味的贡献不可忽视, 占比高达 21.23%, 但并未发现癸醛与检测到的 11 种藻类具有相关性, 无法就癸醛来源做出解释。此问题具有后续开展相关研究的价值。

如表 5 所示, 庚醛质量浓度与小环藻属和星杆藻属的密度显著相关 ($r>0.9$), 庚醛可能由小环藻属和星杆藻属分泌产生; 同样的, 壬醛质量浓度与衣藻属和实球藻属相关性也较高 ($r>0.65$), 壬醛可能由衣藻属和实球藻属分泌产生。从图 5 中可以看出 8 月 28 日后壬醛质量浓度仍具有上升趋势, 说明其它藻类物种也有产生壬醛的可能性。该问题在本研究中尚未得到准确的解释, 后续情况有待深入调查研究。

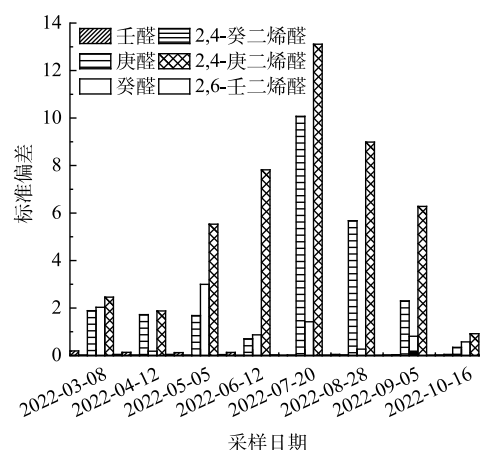
因此, 研究判断庚醛和 2,4-癸二烯醛 (可能是硅藻的代谢物) 以及壬醛、2,4-庚二烯醛 (可能是绿藻的代谢物) 是导致鱼腥味臭味问题发生的主要原因。值得注意的是, 尽管隐藻属、裸藻属和多甲藻属的细胞密度明显低于硅藻和绿



(a) 庚醛、癸醛、2,4-庚二烯醛的质量浓度变化



(b) 壬醛、2,4-癸二烯醛、2,6-壬二烯醛的质量浓度变化



(c) 主要臭味物质质量浓度与其嗅阈值的标准偏差

图 3 主要臭味物质质量浓度变化, 与对应标准嗅阈值的标准偏差

Fig. 3 Changes in mass concentration of main odor substances, SD with respect to the corresponding standard olfactory thresholds

藻属的细胞密度明显低于硅藻和绿

表 4 主成分分析结果

Table 4 Principal component analysis results

成分	初始特征值			提取载荷平方和		
	总计	方差百分比	累积/%	总计	方差百分比	累积/%
庚醛	3.665	61.091	61.091	3.665	61.091	61.091
壬醛	1.410	23.505	84.596	1.410	23.505	84.596
癸醛	0.643	10.722	95.317	0.643	10.722	95.317
2,4-庚二烯醛	0.160	2.675	97.992			
2,4-癸二烯醛	0.104	1.733	99.725			

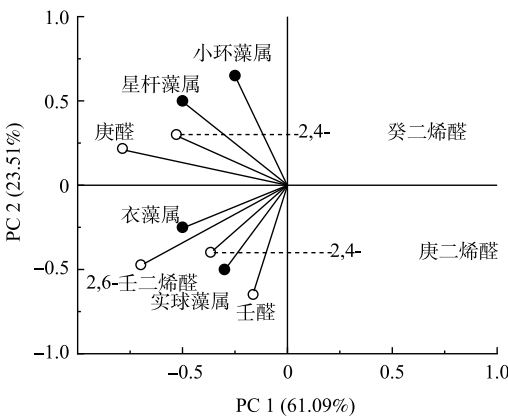


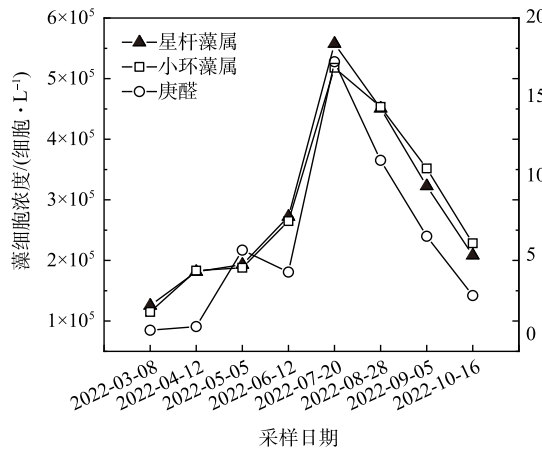
图 4 藻类及嗅味物质相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis of algae and odorant substances

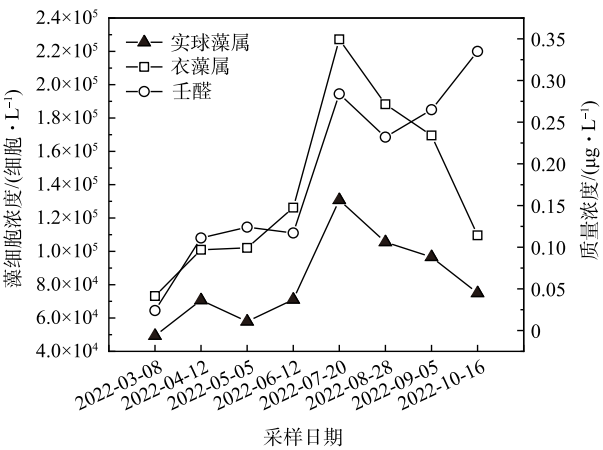
表 5 典型贡献嗅味物质与相关藻类的
皮尔逊相关系数

Table 5 Pearson correlation coefficients of
typical odor contributing substance
with related algae

藻类	皮尔逊相关系数 r	
	庚醛	壬醛
星杆藻属	0.957	—
小环藻属	0.928	—
实球藻属	—	0.709
衣藻属	—	0.65



(a) 星杆藻属、小环藻属、庚醛的浓度变化



(b) 实球藻属、衣藻属、壬醛的浓度变化

图 5 典型贡献嗅味物质质量浓度与相关藻类数量变化

Fig. 5 Changes in typical odor contributing substance concentration and the associated algal population

藻，但其对鱼腥味的贡献不能完全忽视。

3 结论

1) 此次红升水库水源的嗅味问题为鱼腥味混合土臭味、霉味。检测到 8 种嗅味物质 (2 种萜类化合物 (2-MIB、GSM)、6 种醛类化合物 (庚醛、壬醛、癸醛、2,4-庚二烯醛、2,6-壬二烯醛、2,4-癸二烯醛) 和 11 种藻类。

2) 硅藻类群中的星杆藻属最为丰富, 峰值为 5.58×10^5 细胞 $\cdot \text{mL}^{-1}$, 小环藻属次之, 峰值为 5.18×10^5 细胞 $\cdot \text{mL}^{-1}$ 。

3) PCA 结果表明, 在检测到的 6 种醛中, 庚醛、2,4-癸二烯醛 (可能是硅藻的代谢物)、壬醛、2,4-庚二烯醛 (可能是绿藻的代谢物) 与本研究中的鱼腥味问题有关, 庚醛的贡献值最大 (61.091%), 壬醛次之 (23.51%)。癸醛对鱼腥味的贡献为 10.72%, 但无法解释其来源。

4) 蓝藻是已知藻类中唯一可产生 2-MIB 和 GSM 的藻类, 红升水库的土臭味、霉味问题主要是由库区蓝藻数量异常增长所引起的。鱼腥味问题则是源于库区螺旋藻属、类颤藻属、星杆藻属、小环藻属、衣藻属和实球藻属的大量增殖。

参 考 文 献

- [1] BAI X Z. Occurrence and distribution of taste and odor compounds in subtropical water supply reservoirs and their fates in water treatment plants[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 24(10): 2904-2913.
- [2] CHEN Y Z, ZHU J R. Observation and simulation of 2-methylisoborneol in the Qingcaosha Reservoir, Changjiang estuary[J]. Journal of Oceanology and Limnology, 2018, 36(5): 1586-1596.
- [3] LU J P, SU M, SU Y L, et al. Driving forces for the growth of MIB-producing *Planktothrix* sp. in a low-latitude reservoir[J]. Water Research, 2022, 220: 118670.
- [4] MING S, JAN W Y, JUN Z Z, et al. MIB-producing cyanobacteria (*Planktothrix* sp.) in a drinking water reservoir: Distribution and odor producing potential[J]. Water Research, 2015, 68: 444-453.
- [5] LIN T F, WONG J Y, KAO H P. Correlation of musty odor and 2-MIB in two drinking water treatment plants in south Taiwan[J]. Science of the Total Environment, 2002, 289(1/2/3): 225-235.
- [6] LIU H B. Occurrence and emergency response of 2-Methylisoborneol and Geosmin in a large shallow drinking water reservoir[J]. Clean-Soil Air Water, 2016, 44: 63-71.
- [7] Watson S B. Aquatic taste and odor: A primary signal of drinking-water integrity[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health-Part A-Current Issues, 2004, 67(20/21/22): 1779-1795.
- [8] HOEFEL D, HO L, AUNKOFER W, et al. Cooperative biodegradation of geosmin by a consortium comprising three gram-negative bacteria isolated from the biofilm of a sand filter column[J]. Letters in Applied Microbiology, 2006, 43(4): 417-423.
- [9] SU M, ZHU Y P, JIA Z Y, et al. Identification of MIB producers and odor risk assessment using routine data: A case study of an estuary drinking water reservoir[J]. Water Research, 2021, 192: 116848.
- [10] KALOUDIS T, TRIANTIS T M, HISKIA A. Taste and odour compounds produced by Cyanobacteria[M]. Handbook of Cyanobacterial Monitoring and Cyanotoxin Analysis. 2017
- [11] DEVI A, CHIU Y T, HSUEH H T, et al. Quantitative PCR based detection system for cyanobacterial geosmin/2-methylisoborneol (2-MIB) events in drinking water sources: Current status and challenges[J]. Water research, 2021: 188.
- [12] FINK P, VON E E, JUTTNER F. Volatile foraging kairomones in the littoral zone: Attraction of an herbivorous freshwater gastropod to algal odors[J]. Journal of Chemical Ecology, 2006, 32(9): 1867-1881.
- [13] ZAITLIN B, WATSON S B. Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: Myths, tenets and truths[J]. Water Research, 2006, 40(9): 1741-1753.
- [14] LI Z L, YU J W, YANG M, et al. Cyanobacterial population and harmful metabolites dynamics during a bloom in Yanghe Reservoir[J]. North China. Harmful Algae, 2010, 9(5): 481-488.
- [15] MING S, MD S, YI P Z, et al. Ecological niche and in-situ control of MIB producers in source water[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 110: 119-128.
- [16] WESTERHOFF P, RODRIGUEZ-HERNANDEZ M, BAKER L, et al. Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs[J]. Water Research, 2005, 39(20): 4899-4912.
- [17] UWINS H K, TEASDALE P, STRATTON H. A case study investigating the occurrence of geosmin and 2-methylisoborneol in the surface waters of the Hinze Dam, Gold Coast, Australia[J]. Water Science and Technology, 2007, 55(5): 231-238.
- [18] CHEN J, XIE P, MA Z M, et al. A systematic study on spatial and seasonal patterns of eight taste and odor compounds with relation to various biotic and abiotic parameters in Gonghu Bay of Lake Taihu, China[J]. Science of the Total Environment, 2010, 409(2): 314-325.
- [19] NAUMENKO Y V. Chrysophytes of the middle stream of the Ob River[J]. Sibirskii Biologicheskii Zhurnal, 1992(5): 76-81.
- [20] WATSON S B, SATCHWILL T, DIXON E. Underice blooms and source-water odour in a nutrient-poor reservoir: biological, ecological and applied perspectives[J]. Freshwater Biology, 2001, 46(11): 1553-1567.
- [21] LI X. Source-water odor during winter in the Yellow River area of China: Occurrence and diagnosis[J]. Environmental pollution, 2016, 218: 252-258.

- [22] ZHAO, YUN Y. A fishy odor episode in a north China reservoir: occurrence, origin, and possible odor causing compounds[J]. Journal of environmental sciences, 2013, 25(12): 2361-2366.
- [23] BRUTEMARK A, GRANIELI E. Role of mixotrophy and light for growth and survival of the toxic haptophyte *Prymnesium parvum*[J]. Harmful Algae, 2011, 10(4): 388-394.
- [24] GRADINGER R. Occurrence of an algal bloom under Arctic pack ice[J]. Marine Ecology-Progress Series, 1996, 131(1-3): 301-305.
- [25] WENDEL T, JTTNER F. Lipxygenase-mediated formation of hydrocarbons and unsaturated aldehydes in freshwater diatoms[J]. Phytochemistry, 1996, 41(6): 1445-1449.
- [26] WATSON S B, SATCHWILL T, MCCAULEY E. Drinking water taste and odour: A chrysophyte perspective[J]. Nova Hedwigia Beiheft, 2001, 122: 119-146.
- [27] WATSON S B, SATCHWILL T. Chrysophyte odour production: resource-mediated changes at the cell and population levels[J]. Phycologia, 2003, 42(4): 393-405.
- [28] Sun D L. Occurrence of odor problems in drinking water of major cities across china[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2013, 25(3): 411-416.
- [29] VENKATESHWARLU G, LET M B, MEYER A S. Chemical and olfactometric characterization of volatile flavor compounds in a fish oil enriched milk emulsion[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(2): 311-317.
- [30] LIN T F, WONG J Y, KAO H P. Correlation of musty odor and 2-MIB in two drinking water treatment plants in South Taiwan[J]. Science of the Total Environment, 2001, 289(1/2/3): 225-235.
- [31] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (21st ed) [S]. Washington DC, USA.
- [32] 施焯闻. 饮用水中主要异味物质仪器检测和感官分析法建立和应用[D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [33] 罗妮娜. 饮用水异臭异味来源及检测方法研究[J]. 资源节约与环保, 2013(10): 156-157.
- [34] 徐旭冉. 太湖水源地水体异味检测及预警系统研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [35] 杨旭. 水中土霉味化合物的鉴定与去除研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [36] 荣超. 深圳水源水中土霉味物质来源识别与检测分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [37] SUFFRT I H, KHIARI D, BRUCHET A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol[J]. Water Science and Technology, 1999, 40(6): 1-13.
- [38] SATCHWILL T, WATSON S B, DIXON E. Odorous algal-derived alkenes: differences in stability and treatment responses in drinking water[J]. Water Science and Technology, 2007, 55(5): 95-102.
- [39] 马杰, 崔勇, 石矛, 等. 一起自来水异味事件调查[J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(10): 906-907.
- [40] 周洋, 代嫣然, 钟非, 等. 合肥塘西河异味物质及异味影响因子研究[J]. 湖泊科学, 2016, 28(02): 312-318.
- [41] HU H J, WEI Y X. The Freshwater Algae of China Systematics, Taxonomy and Ecology[J]. Science Press, Beijing. 2006, 423-425.
- [42] NICHOLLS K H. Three new freshwater species of Dinobryon(*Chrysophyceae*)[J]. Phycologia, 2000, 39(2): 134-138.
- [43] FRANKE W W, HERTH W. Cell and lorica fine-structure of the chryomonad alga, Dinobryon sertularia Ehr(*Chrysophyceae*)[J]. Archiv Fr Mikrobiologie, 1973, 91(4): 323-344.
- [44] PARINET J, RODRIGUZE M J, SRODES J. Influence of water quality on the presence of off-flavour compounds (geosmin and 2-methylisoborneol)[J]. Water Research, 2010, 44(20): 5847-5856.
- [45] 刘玉金. 基于主成分分析与多元线性回归分析的灌溉水利用效率影响因素分析[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2014.
- [46] 赵倩. 雾霾现象的主成分分析及治理的演化博弈模型[D]. 兰州: 西北师范大学, 2015.
- [47] 高爽. 主成分分析-BP神经网络法在漳河水质评价中的联合应用[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2018.
- [48] SATPATHY, KAMALA K, KVK N. Occurrence of phytoplankton bloom and its effect on coastal water quality[J]. Indian Journal of Marine Sciences, 1996, 25: 145-147.
- [49] SUGISAWA H, NAKAMURA K, TAMURA H. The Aroma profile of the volatiles in marine green algae(*Ulva pertusa*)[J]. Food Reviews International, 1990, 6: 573-589.
- [50] VIJVER, BART V D, STEYEN D. Cyclotella deceusteriana, a new centric diatom species (*Bacillariophyta*) from the sub-Antarctic Region[J]. Phytotaxa, 2018: 108-116.
- [51] 李能能, 吴福雨, 李霞, 等. 水洞沟水库冬季水质嗅味及产嗅藻类分析[J]. 广东化工, 2019, 46(1): 57-60.
- [52] 傅金祥, 刘梦阳, 由昆. 基于层次分析法的敏感水源识别方法[J]. 沈阳建筑大学学报自然科学版, 2017, 33(3): 9.
- [53] 刘亚臣, 常春光, 刘宁, 等. 基于层次分析法的城镇化水平模糊综合评价[J]. 沈阳建筑大学学报自然科学版, 2008, 24(1): 132-136.
- [54] 张敏江, 张文博, 于保阳. 基于层次分析法的沥青路面冷再生技术后评价指标权重分析[J]. 沈阳建筑大学学报自然科学版, 2012, 28(4): 6.

(责任编辑: 曲娜)

Analysis of algae-derived odor problem in Hongsheng Reservoir

JIAN Wenhao¹, MA Xingguan^{1,2,*}

1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. Liaohe River Basin Water Pollution Prevention and Control Institute, Shenyang 110168, China

*Corresponding author, E-mail: 1196121008@qq.com

Abstract A serious drinking water odor problem occurred in 2021 at Hongsheng Reservoir, and the main parameters such as odor characteristics, odor substances and algae were systematically investigated in combination with the water sample collection and analysis during the same period. The odor hierarchy analysis (FPA) was used to assess the type and intensity of odor, and the algae and odorant substances were correlated with reference to results of principal component (PCA) and correlation analysis. Among the algal species, green algae and diatoms were the most abundant, accounting for 43.6% and 29.1%, respectively. Among them, the greatest density ($5.58 \times 10^5 \text{ cell} \cdot \text{mL}^{-1}$) occurred in the genus Starry rod algae. Eight olfactory substances, including earth odorant (GSM), 2-methylisobornyl (2-MIB), heptanal, nonanal, decanal, 2,4-heptadienal, 2,6-nonadienal and 2,4-decadienal, were detected. According to the FPA analysis, the drinking water odor of Hongsheng Reservoir was a strong fishy odor accompanied by a slight earthy and musty odor, and the highest intensities of both odors occurred near the Lotus pond on the southwest side of the reservoir. PCA results showed that saturated aldehydes (heptanal, nonanal and decanal) were the main odor substances that produced fishy odors, but the influence of unsaturated aldehydes was still not negligible. Heptanal and 2,4-decadienal could be associated with the growth metabolism of the diatom genera *Stellaria* and *Chlorella*, while nonanal, 2,4-heptadienal and 2,6-nonadienal could be the metabolites of the green algae genera *Chlamydomonas* and *Solidococcus*. Cyanobacteria are the only algae known to produce 2-MIB and GSM, and cyanobacterial outbreaks were the main cause of earthy/moldy odor in water at Hongsheng Reservoir. More serious fishy odor problem in Hong Sheng Reservoir could be caused by the abnormal growth of *Spirulina*, *Chlamydomonas*, *Chlamydomonas*, and *Chlorella* in the water.

Keywords drinking water; fishy odor; saturated aldehyde; odor characterization; principal component analysis